

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN *bad*

(11)Publication number : 11-130471

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

C03C 17/36
B32B 9/00
B32B 17/06
C03C 3/085
C23C 14/08
H01J 9/02
H01J 11/02
H01J 17/04

(21)Application number : 09-292052

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 24.10.1997

(72)Inventor : TAKEDA SATOSHI
AOMINE NOBUTAKA
EBISAWA JUNICHI

(54) GLASS ARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve brightness and contrast of picture element display by forming a patterned Ag layer through a layer containing ZnO on an alkali- containing glass substrate to reduce the yellowing due to a Ag colloid.

SOLUTION: The 10-200 nm thickness Zn-containing layer is formed by sputtering method, sol-gel method or the like on the alkali-containing glass substrate consisting of 50-72 wt.% SiO₂, 0-15 wt.% Al₂O₃, 6-24 wt.% R₂O (R₂O represents metal oxides of one or more kinds selected from Li, Na and K) and 6-24 wt.% R'O (metal oxides of one or more kinds selected from Mg, Ca, Sr, Ba and Zn). Next, the patterned Ag layer is formed by applying the Ag paste consisting of 70-80 wt.% Ag power and 27-18 wt.% vehicle prepared by mixing an oil and a resin so as to have a prescribed shape on the ZnO- containing layer, drying and firing at 500-600°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim]

[Claim 1] Glass goods with which the layer which contains ZnO between the aforementioned glass substrate and Ag layer was formed in the glass goods with which it comes to form Ag layer by which patterning was carried out on an alkali inclusion glass substrate.

[Claim 2] Glass goods of the claim 1 publication whose glass goods are the electrodes for plasma displays.

[Claim 3] The claim 1 whose geometric thickness of the layer containing ZnO is 10-200nm, or glass goods given in two.

[Claim 4] The layer containing ZnO is the claims 1 and 2 which are the layers containing one kind of metal chosen out of the group which consists of B, aluminum, Si, Ga, Sn, Ti, Cr, In, and Hf, or glass goods given in three.

[Claim 5] Composition of an alkali inclusion glass substrate 50 - 72% of the weight of SiO₂, It consists of 0 - 15% of the weight of aluminum₂ O₃, 6 - 24% of the weight of R₂ O, and 6 - 24% of the weight of R'O (R₂ O). The oxide of one or more sorts of metals chosen out of the group which consists of Li, Na, and K, and R'O are the claims 1, 2, and 3 showing the oxide of one or more sorts of metals chosen out of the group which consists of Mg, calcium, Sr, Ba, and Zn, or glass goods given in four.

[Claim 6] The manufacture technique of the glass goods which form the layer which contains ZnO between the aforementioned glass substrate and Ag layer in the manufacture technique of glass goods of coming to form Ag layer by which patterning was carried out on an alkali inclusion glass substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed description]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to glass goods especially glass goods useful as an electrode for plasma displays, and its manufacture technique.

[0002]

[Prior art] Conventionally, as a glass substrate for plasma displays, the ***** lime silicate glass formed in tabular [with a thickness of 1.5-3.5mm] or the glass of a high strain point is used. Usually, substrate glass is fabricated by the float glass process excellent in smooth nature toward mass production method. Since a float glass is carried out and made into the hydrogen ambient atmosphere by the forming process, a microns [several] reduction zone generates on a glass front face, and, generally it is known that Sn^{2+} of the melting Sn origin exists in this layer.

[0003] On the other hand, after applying Ag to a glass-substrate front face as a bus electrode through a transparent electrode generally in a plasma display manufacturing process, heat treatment of carrying out a 20-60min hold at 550-600 degrees C is repeated several times. It sets at this heat treatment process, and is Ag^+ . Ion diffuses a transparent electrode, a glass front face is reached, and it is Na^+ in glass. The ion exchange arises between ion.

[0004] Consequently, it is Ag^+ in glass. Ag^+ which ion invaded and invaded It is returned by Sn^{2+} which exists in a reduction zone, and ion generates the colloid of metal Ag. It becomes failure, when substrate glass is colored yellow and the brightness and contrast of image display are improved with this Ag colloid. Moreover, since the whole panel colored yellow and appeared, there was a problem demote a goods value.

[0005] The problem that Ag paste will color substrate glass as an electrode The phenomenon in which Ag electrode for defrosters prepared in the rear window glass for automobiles colors a glass substrate is known so that it may be indicated by real fairness the official report of No. 34341 [six to]. as a cure The reducing agent which is a metal powder is put in into the tinction ceramic layer applied between Ag electrode and a substrate, and the technique of preventing that prevent that Ag under Ag paste ionizes and Ag diffuses the inside of a ceramic layer, and suppressing tinction of a glass substrate is learned. However, such technique of using it for the electrode for plasma displays as which highly precise smooth nature is required is not practical.

[0006]

[Object of the Invention] this invention can reduce yellow coloring by Ag colloid, and aims at offer of useful glass goods and its manufacture technique as an electrode for plasma displays.

[0007]

[The means for solving a technical problem] this invention offers the glass goods with which the layer which contains ZnO between the aforementioned glass substrate and Ag layer was formed, and its manufacture technique in the glass goods with which it comes to form Ag layer by which patterning was carried out on an alkali inclusion glass substrate.

[0008] As for glass goods, it is desirable that it is an electrode for plasma displays.

[0009] This invention persons found out that yellow coloring by Ag colloid could be reduced remarkably by using the substrate which formed the layer (henceforth ZnO inclusion layer) containing ZnO as a protective coat between the glass substrate and Ag layer. That is, ZnO inclusion layer is Ag^+ . It found out that the diffusion to the substrate glass front face of ion could be suppressed.

[0010] $L^* a^* b^*$ according [the degree (observation from a layer coating side opposite side) of yellow of the substrate / have Ag layer which comes to calcinate Ag on substrate glass through ZnO layer, and / after a plasma display manufacturing process] to illuminant C b^* in a color coordinate system The electrode for plasma displays (henceforth PDP) which is 15 or less is offered.

[0011] The cross section of the display polar zone of PDP is shown in drawing 1 . The panel of the color PDP has the

glass substrate 10 by the side of the screen shown in drawing 1 , and a glass substrate by the side of the tooth back which counters this although not illustrated. On the glass substrate by the side of the screen illustrated, many display electrodes to which the couple of the X electrode 5 and the Yn electrode 6 is parallel are opposite-formed. Each display electrode consists of a transparent electrode 8 and a bus electrode (metal electrode) 9. Between this parallel pole, alternating voltage is impressed and field electric discharge is performed. On a display electrode, the dielectric layer 3 and the protection layer (MgO) 4 are formed. On the other hand, although not illustrated, an address electrode is constituted in the orientation which intersects perpendicularly with a display electrode, and the fluorescent substance of the red (R) green (G) blue (B) prepared near the electrode is made to color as 1 pixel on the glass substrate by the side of the tooth back which counters this. The electrode to which the bus electrode 9 makes Ag, such as Ag paste, a principal component is used. In drawing 1 , the glass substrate 10 consists of a front-windshield plate 1 and a ZnO inclusion layer 2.

[0012] Forming Ag print in piles after a black ceramic sprint may be performed for the purpose, such as a bandage when seeing from a background the electrode and wiring by Ag print formed on the glass substrate, and a design of a burster trimmer stacker feature. However, when the optimum conditions can be chosen neither by the black combination of the ink of a ceramic sprint and Ag print, nor constraint of a process planning, a black ceramic sprint may be passed, Ag may be spread into a glass substrate from Ag print, yellow coloring may be caused, and it may become a problem. Occurrence of Ag colloid coloring in a glass substrate can be effectively prevented by forming ZnO layer between a black ceramic sprint and Ag print on a glass substrate in such a case.

[0013] ZnO inclusion layer is formed by the sputtering method on the front-windshield plate 1 manufactured by the float glass process etc. ZnO inclusion layer may be directly formed on the front face of a front-windshield plate, and may be formed through other layers of the need.

[0014] As for the geometric thickness of ZnO inclusion layer, it is desirable that it is 10-200nm.

[0015] ZnO inclusion layer is formed of the sputtering method, a vacuum deposition method, a screen printing, a flexographic-printing method, a sol-gel method, CVD, etc. Ar/O₂ using the target which makes metal Zn a principal component when based on the sputtering method It is desirable to be more formed in the reactant direct-current (DC) sputtering method in the inside of the gas ambient atmosphere or the DC sputtering method in the inside of Ar gas ambient atmosphere using the oxide target which makes ZnO a principal component. ZnO inclusion layer formed by the above mentioned sputtering method is Ag⁺. Na⁺ out of glass according [suppress the diffusion to the glass-substrate front face of ion, and] to heat The barrier of the diffusion of ion is carried out. Consequently, Ag⁺-Na⁺ An ion exchange reaction is suppressed effectively and Ag colloid coloring decreases.

[0016] 50% of oxygen gas etc. is mentioned Ar gas 50% as mixed-gas composition at the time of using 800W and a metal target as an example of sputtering conditions as spatter power at the time of using 3x10⁻³Torr and a target with a diameter of 6 inches as a pressure of sputtering gas.

[0017] Moreover, when ****ing ZnO inclusion layer with a sol-gel method, after are immersed and pulling up a glass substrate in the solution which diluted octylic acid Zn to nonpolar solvents, such as toluene, it calcinates and forms at about 350-550 degrees C. In this case, ZnO layer by which the impurities which are mentioned later, such as aluminum, were added can also be formed by making the metal organic substance, such as a metal alkoxide, acetylacetonato, acetate, and an amine, live together in a solution.

[0018] As a ZnO inclusion layer, it is also effective the thing without an additive for which pure ZnO layer is used substantially, and to use ZnO layer (henceforth a ***** ZnO layer) which is the purpose for which adjust membranous stress or detailed-ization of the crystal structure is made to perform and by which the impurity was added, although it is possible. Since a diffusion of an alkali component is more effectively suppressed by adjustment of membranous stress, and detailed-ization of the crystal structure, the coloring prevention effect of having excelled further is acquired by them. ZnO layer containing one kind of metal chosen out of the group which consists of B, aluminum, Si, Ga, Sn, Ti, Cr, In, and Hf as a ***** ZnO layer is used preferably.

[0019] The alloy target which consists of a metal added as an impurity and Zn is used for a ***** ZnO layer, or it is formed by the sputtering method of the thing using the multiple-oxide target of the metal and Zn which are added as an impurity.

[0020] Since a target has conductivity when using the aforementioned multiple-oxide target, **** by the DC-sputtering method becomes possible. As an addition of an impurity, one to 10 atom % and that it is two to 6 atom % have [be / under / ZnO inclusion layer / setting / it] the especially desirable rate of the impurity metal atom to the sum of Zn atom and the metal atom of an impurity.

[0021] After Ag layer which is the bus electrode 9 applying to a predetermined configuration Ag paste of the

composition which consists of Ag powder 70 - 80wt% and vehicle [which mixed oil and the resin] 27, - 18wt% and drying this, it is formed on a transparent electrode 8 by calcinating at 500-600 degrees C. The frit under Ag paste has the fewer desirable one, and it is desirable that metals, such as Pd, Au, and Pt, are included.

[0022] A transparent electrode 8 is usually ITO layer and SnO₂. A layer is used and it is formed by 40-500nm (geometric thickness) by the sputtering method, CVD, the vacuum deposition method, the sol-gel method, etc.

[0023] In this invention, other layers other than ZnO inclusion layer and Ag layer can be prepared further. for example, from a glass-substrate side, also add acid-resisting ability as 1 ZnO/Ag/ZnO, or 2) ZnO/Ag/ZnO / metal nitride layer (for example, Si₃N₄). Or thermal resistance can be raised as metal nitride layer (for example, Si₃N₄) / ZnO/Ag/ZnO / a metal nitride layer (for example, Si₃N₄), or conductivity and infrared light **** can be raised as 3 ZnO/Ag/ZnO/Ag/ZnO. Moreover, 2 and 3 of the above are combined and it is ZnO/Ag/ZnO/Ag/ZnO/Si₃N₄. Si₃N₄/ZnO/Ag/ZnO/Ag/ZnO/Si₃N₄ It can also carry out. From patterning of Ag layer being required in this invention, when forming the above mentioned cascade screen, it is necessary to incorporate suitably the process which performs patterning of Ag layer.

[0024] It can manufacture as follows, the glass goods, for example, the electrode for PDP, of this invention. On ***** lime silicate glass, ZnO inclusion layer is formed as a protection layer by the sputtering method, and, subsequently to ZnO inclusion layer top, ITO layer is formed as a transparent electrode by the sputtering method. Subsequently, Ag layer by which uses Ag paste and patterning was carried out is formed on ITO layer. In this case, Ag layer by which patterning was carried out carries out pattern printing of the 1 Ag paste, or after it carries out whole surface solid printing of the 2 Ag paste, it is formed of what is done for patterning by *****. After forming Ag layer by which patterning was carried out, it calcinates for 20 - 60 minutes at the temperature of 500-600 degrees C, and Ag layer is printed. Subsequently, whole surface solid printing of the dielectric layer is carried out on Ag layer, and it calcinates for 20 - 60 minutes at the temperature of 500-600 degrees C. And MgO layer is formed by the vacuum deposition method on a dielectric layer, and the electrode for PDP is obtained.

[0025]

[Example]

(Example 1) The 50nm (geometric thickness) aluminum addition ZnO layer (aluminum is three atoms %) 2 was formed in front-windshield plate 1 front face which consists of ***** lime silicate glass fabricated by the float glass process as a protection layer by the spatter. In addition, an aluminum addition ZnO layer is Ar/O₂. It *****ed in DC mode using gas. Subsequently, the transparent electrode 8 which consists of 200nm (geometric thickness) ITO by the sputtering method was formed on the aluminum addition ZnO layer 2. And Ag paste was printed on the transparent electrode 8, and it calcinated at 580 degrees C for 1 hour, and after that, the dielectric layer was whole-surface-solid-printed, and it calcinated, ranked second, MgO layer was formed one by one by the vacuum deposition method, and the electrode for PDP was obtained. The modality (plate composition) of glass plate, the modality of protective coat, the formation technique (the protective coat **** method) of a protective coat, and the geometric thickness (thickness) of a protective coat are shown in Table 1. Moreover, composition of the modalities A and B of glass substrate in Table 1 is as being shown in Table 2.

[0026] (Examples 2-12) The electrode for PDP was formed like Example 1 except having changed into the conditions shown in Table 1. Examples 4-12 are examples of a comparison, and Examples 11 and 12 are examples which did not form a protective coat in the glass substrate.

[0027] It measured by the colorimeter of marketing of the color tone on the front face of glass observed from the opposite side of the film surface of the electrode for PDP obtained in Examples 1-12 (b* value of the L* a* b* color coordinate system by illuminant C). A result is shown in Table 1. From Table 1, Ag colloid coloring is remarkably suppressed by the electrode for PDP of this invention, and it is b*. Becoming small was checked.

[0028]

[Table 1]

例	板組成	保護膜の種類	保護膜の成膜法	膜厚(nm)	b*
1	A	Al添加ZnO	スパッタリング	50	0.5
2	A	Al添加ZnO	スパッタリング	50	0.5
3	B	ZnO	スパッタリング	50	0.6
4	A	SiO ₂	スパッタリング	50	17.0
5	A	SnO ₂	スパッタリング	50	17.0
6	A	TiO ₂	スパッタリング	50	17.0
7	A	ZrO ₂	スパッタリング	50	17.0
8	A	ITO	スパッタリング	50	17.0
9	A	Al ₂ O ₃	スパッタリング	50	17.0
10	A	SiN _x	スパッタリング	50	18.0
11	A	---	スパッタリング	50	17.0
12	B	---	スパッタリング	50	25.0

[0029]

[Table 2]

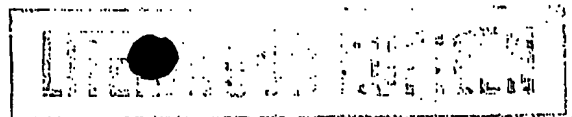
ガラス組成	A (wt %)	B (wt %)
SiO ₂	58	71.2
Al ₂ O ₃	7	1.8
CaO	5	8.7
MgO	2	4.2
SrO	7	—
BaO	7.5	—
ZrO ₂	3	—
Na ₂ O	4	13
K ₂ O	6.5	0.7

[0030]

[Effect of the invention] Since there is little yellow coloring which the high brightness and high contrast of a pixel display can be taken, is on a display, and poses a problem, the glass goods of this invention are very useful as an electrode for PDP.

[Translation done.]

2009/755,049



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130471

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 3 C 17/36		C 0 3 C 17/36
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00
		17/06
C 0 3 C 3/085		C 0 3 C 3/085
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08
		A
		C
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-292052

(22) 出願日 平成9年(1997)10月24日

(71) 出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 竹田 諭司
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72) 発明者 青峰 信孝
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72) 発明者 海老沢 純一
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (41名)

(54) 【発明の名称】 ガラス物品とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Agコロイドによる黄発色を低減でき、プラズマディスプレイ用電極として有用なガラス物品とその製造方法の提供。

【解決手段】 アルカリ含有ガラス基板上に、バターンニングされた Ag 層が形成されてなるガラス物品において、前記ガラス基板と Ag 層との間に、ZnO を含有する層が形成されたガラス物品とその製造方法。

Best Available Copy

(2)

特開平11-130471

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ含有ガラス基板上に、パターンニングされたA_g層が形成されてなるガラス物品において、前記ガラス基板とA_g層との間に、ZnOを含有する層が形成されたガラス物品。

【請求項2】ガラス物品がプラズマディスプレイ用電極である請求項1記載のガラス物品。

【請求項3】ZnOを含有する層の幾何学的厚みが10～200nmである請求項1または2記載のガラス物品。

【請求項4】ZnOを含有する層は、B、Al、Si、Ga、Sn、Ti、Cr、InおよびHfからなる群から選ばれる1種類の金属を含有する層である請求項1、2または3記載のガラス物品。

【請求項5】アルカリ含有ガラス基板の組成が、50～72重量%のSiO₂、0～15重量%のAl₂O₃、6～24重量%のR₂O、6～24重量%のR'₂Oからなる(R₂Oは、Li、NaおよびKからなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物、R'₂OはMg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物を表す)請求項1、2、3または4記載のガラス物品。

【請求項6】アルカリ含有ガラス基板上に、パターンニングされたA_g層が形成されてなるガラス物品の製造方法において、前記ガラス基板とA_g層との間に、ZnOを含有する層を形成するガラス物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガラス物品、特にプラズマディスプレイ用電極として有用なガラス物品とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラズマディスプレイ用のガラス基板としては、1.5～3.5mmの厚さの板状に形成されたソーダライムシリケートガラス、もしくは高歪点のガラスが用いられている。通常、基板ガラスは、大量生産に向き、平滑性に優れたフロート法によって成形される。フロートガラスは、成形過程で水素雰囲気中に置かれるため、ガラス表面に数ミクロンの還元層が生成し、この層には溶融Sn由来のSn²⁺が存在することが一般に知られている。

【0003】一方、プラズマディスプレイ製造工程においては、一般に、ガラス基板表面に透明電極を介してA_gがバス電極として塗布された後、550～600℃で20～60min保持するという熱処理が数回繰り返される。この熱処理工程において、A_g⁺イオンが透明電極を拡散してガラス表面に至り、ガラス中のNa⁺イオンとの間でイオン交換が生じる。

【0004】その結果、ガラス中にA_g⁺イオンが侵入し、侵入したA_g⁺イオンは還元層に存在するSn²⁺に

よって還元され、金属A_gのコロイドを生成する。このA_gコロイドによって、基板ガラスは黄色く着色し、画像表示の輝度やコントラストを向上する上で障害となる。また、パネル全体が黄色く着色して見えるため、商品価値を下げるという問題があった。

【0005】電極としてA_gペーストが基板ガラスを着色してしまうという問題は、実公平6-34341号公報に記載されるように、自動車用のリアウインドガラスに設けられるデフロスター用のA_g電極がガラス基板を着色する現象が知られており、対策として、A_g電極と基板との間に塗布される着色セラミック層中に金属粉である還元剤を入れ、A_gペースト中のA_gがイオン化するのを防止してA_gがセラミックス層中を拡散することを防止してガラス基板の着色を抑制する方法が知られている。しかしながら、このような方法は高精度の平滑性が要求されるプラズマディスプレイ用電極に使用するのには実用的ではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、A_gコロイドによる黄発色を低減でき、プラズマディスプレイ用電極として有用なガラス物品とその製造方法の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、アルカリ含有ガラス基板上に、パターンニングされたA_g層が形成されてなるガラス物品において、前記ガラス基板とA_g層との間に、ZnOを含有する層が形成されたガラス物品とその製造方法を提供する。

【0008】ガラス物品はプラズマディスプレイ用電極であることが好ましい。

【0009】本発明者らは、ガラス基板とA_g層との間にZnOを含有する層（以下ZnO含有層という）を保護膜として形成した基板を用いることにより、A_gコロイドによる黄発色を著しく低減できることを見出した。すなわち、ZnO含有層がA_g⁺イオンの基板ガラス表面への拡散を抑制しうることを見出した。

【0010】基板ガラス上に、ZnO膜を介してA_gを焼成してなるA_g層を有し、プラズマディスプレイ製造工程後における基板の黄色度（膜コーティング面反対側からの観測）が光源によるL* a* b* 表色系でのb*で15以下であるプラズマディスプレイ（以下、PDPという）用電極を提供する。

【0011】図1にPDPの表示電極部の断面図を示す。カラーPDPのパネルは、図1に示される表示面側のガラス基板10と、図示していないが、これに対向する背面側のガラス基板とがある。図示される表示面側のガラス基板10にはX電極5、Yn電極6の一对の平行する表示電極が多数対形成されている。各表示電極は、透明電極8とバス電極（金属電極）9から構成されている。この平行電極間に交流電圧を印加して面放電を行

う。表示電極上には誘電体層3と保護層(MgO)4が設けられる。一方、図示していないが、これに対向する背面側のガラス基板上には表示電極と直交する方向にアドレス電極を構成し、電極近傍に設けられた赤(R)緑(G)青(B)の蛍光体を一画素として発色させる。バス電極9はAgペースト等のAgを主成分とする電極が用いられる。図1においては、ガラス基板10は、前面ガラス板1とZnO含有層2とで構成されている。

【0012】ガラス基板上に形成されたAgプリント等による電極や配線を裏側からみたときの目隠しや、録取りのデザイン、等の目的で、黒色のセラミックスプリントの上にAgプリントを重ねて形成することが行われることがある。しかし、黒色のセラミックスプリントとAgプリントのインクの組合せや、工程設計の制約などにより最適な条件を選べない場合などに、黒色セラミックスプリントを通過してAgプリントからガラス基板中へAgが拡散して黄色い発色を引き起こして問題となることがある。かかる場合においても、ガラス基板上、あるいは黒色セラミックスプリントとAgプリントの間にZnO層を形成することにより、ガラス基板におけるAgコロイド発色の発生を有効に防止することができる。

【0013】ZnO含有層は、フロート法等で製造された前面ガラス板1上に、スパッタリング法により形成される。ZnO含有層は、前面ガラス板の表面上に直接形成されてもよいし、必要により他の層を介して形成されてもよい。

【0014】ZnO含有層の幾何学的厚みは、10～200nmであることが好ましい。

【0015】ZnO含有層は、スパッタリング法、真空蒸着法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、ゾル・ゲル法、CVD法などにより形成される。スパッタリング法による場合、金属Znを主成分とするターゲットを用いたAr、O₂ガス雰囲気中での反応性直流(DC)スパッタリング法、または、ZnOを主成分とする酸化物ターゲットを用いたArガス雰囲気中でのDCスパッタリング法により形成されることが好ましい。前記したスパッタリング法により形成されたZnO含有層は、Ag⁺イオンのガラス基板表面への拡散を抑制し、かつ、熱によるガラス中からのNa⁺イオンの拡散をバリアする。その結果、Ag⁺-Na⁺イオン交換反応が効果的に抑制され、Agコロイド発色が低減する。

【0016】スパッタリング条件の一例としては、スパッタリングガスの圧力として3×10⁻³Torr、直径6インチのターゲットを用いた場合のスパッタ電力として800W、金属ターゲットを用いた場合の混合ガス組成としてArガス50%、酸素ガス50%などが挙げられる。

【0017】また、ゾル・ゲル法にてZnO含有層を成膜する場合、トルエンなどの非極性溶媒にオクチル酸Znを希釈した溶液中にガラス基板を浸漬し、引き上げた

後、350～550℃近傍で焼成して形成する。この場合、溶液中に金属アルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、アミンなどの金属有機物を共存させることにより、後述するようなAlなどの不純物が添加されたZnO層を形成することもできる。

【0018】ZnO含有層としては、添加物のない実質的に純粋なZnO層を用いることも可能であるが、また、膜の応力を調整したり結晶構造の微細化を行わせる目的で、不純物が添加されたZnO層(以下、ドーパドZnO層という)を用いることも有効である。膜の応力の調整や結晶構造の微細化によって、アルカリ成分の拡散はより効果的に抑制されるため、さらに優れた発色防止効果が得られる。ドーパドZnO層としては、B、Al、Si、Ga、Sn、Ti、Cr、InおよびHfからなる群から選ばれる1種類の金属を含有するZnO層が好ましく用いられる。

【0019】ドーパドZnO層は、例えば、不純物として添加される金属とZnとからなる合金ターゲットを用いる、または、不純物として添加される金属とZnとの複合酸化物ターゲットを用いる、ことによりスパッタリング法により形成される。

【0020】前記の複合酸化物ターゲットを用いる場合は、ターゲットが導電性を有するので、直流スパッタリング法による成膜が可能になる。不純物の添加量としては、ZnO含有層中において、Zn原子と不純物の金属原子との合計に対する不純物金属原子の割合が、1～10原子%、特に2～6原子%であることが好ましい。

【0021】バス電極9であるAg層は、例えば、Ag粉末70～80wt%と、オイルおよび樹脂を混合したビヒクル27～18wt%からなる組成のAgペーストを所定の形状に塗布し、これを乾燥した後、例えば500～600℃で焼成することで透明電極8上に形成される。Agペースト中のフリットは少ない方が好ましく、また、Pd、Au、Ptなどの金属を含むことが好ましい。

【0022】透明電極8は、通常、ITO層やSnO₂層が用いられ、スパッタリング法、CVD法、真空蒸着法、ゾル・ゲル法などにより40～500nm(幾何学的厚み)で形成される。

【0023】本発明においては、ZnO含有層およびAg層以外の他の層をさらに設けることができる。例えば、ガラス基板側から、1) ZnO/Ag/ZnOとして反射防止能も付加したり、2) ZnO/Ag/ZnO/金属窒化物膜(例えばSi₃N₄)、あるいは金属窒化物膜(例えばSi₃N₄)/ZnO/Ag/ZnO/金属窒化物膜(例えばSi₃N₄)として耐熱性を高めたり、3) ZnO/Ag/ZnO/Ag/ZnOとして導電性、赤外光遮断性を高めたりすることができる。また、前記の2)と3)とを組み合わせ、ZnO/Ag/ZnO/Ag/ZnO/Si₃N₄や、Si₃N₄/

ZnO—Ag—ZnO—Ag—ZnO—Si₃N₄とすることもできる。本発明においてはAg層のパターニングが必要であることから、前記した積層膜を形成する場合は、Ag層のパターニングを行う工程を適宜組み入れる必要がある。

【0024】本発明のガラス物品、例えばPDP用電極は以下のようにして製造することができる。ソーダライムシリケートガラス上に、スパッタリング法でZnO含有層を保護層として形成し、次いで、ZnO含有層上にスパッタリング法でITO層を透明電極として形成する。次いで、ITO層上にAgペーストを用いてパターニングされたAg層を形成する。この場合、パターニングされたAg層は、1) Agペーストをパターン印刷する、あるいは2) Agペーストを全面ベタ印刷した後フォトリソでパターニングする、ことによって形成される。パターニングされたAg層を形成された後は500～600℃の温度で20～60分間焼成しAg層を焼きつける。次いで、Ag層上に誘電体層を全面ベタ印刷し500～600℃の温度で20～60分間焼成する。そして、誘電体層上にMgO層を真空蒸着法により形成しPDP用電極を得る。

【0025】

【実施例】

(例1) フロート法で成形されたソーダライムシリケートガラスからなる前面ガラス板1表面にスパッタ法に

より50nm(幾何学的厚み)のAl添加ZnO層(A1が3原子%)2を保護層として形成した。なお、Al添加ZnO層はAr、O₂ガスをを用いDCモードで成膜した。次いで、Al添加ZnO層2上にスパッタリング法により200nm(幾何学的厚み)のITOからなる透明電極8を形成した。そして、透明電極8上にAgペーストを印刷し、580℃で1時間焼成し、その後、誘電体層を全面ベタ印刷、焼成、次いでMgO層を真空蒸着法で順次形成してPDP用電極を得た。表1に、ガラス板の種類(板組成)、保護膜の種類、保護膜の形成方法(保護膜成膜法)、保護膜の幾何学的厚み(膜厚)を示す。また、表1中のガラス基板の種類A、Bの組成は、表2に示す通りである。

【0026】(例2～12)表1に示す条件に変更した以外は例1と同様にしてPDP用電極を形成した。例4～12は比較例であり、例11、12はガラス基板に保護膜を形成しなかった例である。

【0027】例1～12で得られたPDP用電極の膜面の反対面から観察したガラス表面の色調(C光源によるL* a* b* 表色系のb* 値)を市販の測色計により測定した。結果を表1に示す。表1より、本発明のPDP用電極では、Agコロイド発色が著しく抑制され、b* が小さくなることが確認された。

【0028】

【表1】

例	板組成	保護膜の種類	保護膜の成膜法	膜厚(nm)	b*
1	A	Al添加ZnO	スパッタリング	50	0.5
2	A	Al添加ZnO	スパッタリング	50	0.5
3	B	ZnO	スパッタリング	50	0.6
4	A	SiO ₂	スパッタリング	50	17.0
5	A	SnO ₂	スパッタリング	50	17.0
6	A	TiO ₂	スパッタリング	50	17.0
7	A	ZrO ₂	スパッタリング	50	17.0
8	A	ITO	スパッタリング	50	17.0
9	A	Al ₂ O ₃	スパッタリング	50	17.0
10	A	SiN _x	スパッタリング	50	18.0
11	A	---	スパッタリング	50	17.0
12	B	---	スパッタリング	50	25.0

【0029】

【表2】

Best Available Copy

ガラス組成	A (wt%)	B (wt%)
SiO ₂	58	71.2
Al ₂ O ₃	7	1.8
CaO	5	8.7
MgO	2	4.2
SrO	7	—
BaO	7.5	—
ZrO ₂	3	—
Na ₂ O	4	1.3
K ₂ O	6.5	0.7

【0030】

【発明の効果】本発明のガラス物品は、画素表示の輝度やコントラストが高く、表示上で問題となる黄発色

が少ないことからPDP用電極として極めて有用である。

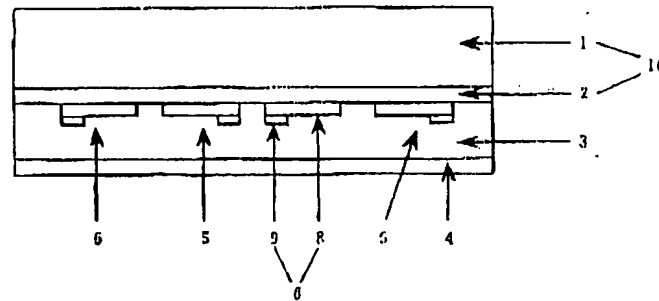
【図面の簡単な説明】

【図1】PDPの表示電極部の断面図。

【符号の説明】

- 1：前面ガラス板
- 2：金属酸化膜
- 3：誘電体層
- 4：保護層
- 5：X電極
- 6：Y電極
- S：透明電極
- 9：バス電極（金属電極）
- 10：ガラス基板

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H01J 9/02
11/02
17/04

識別記号

FI

H01J 9/02
11/02
17/04

F
B